

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

REFERENCE 3

(11)Publication number : 05-220907

(43)Date of publication of application : 31.08.1993

(51)Int.Cl.

B32B 27/30

B32B 5/23

B32B 7/02

B32B 27/12

(21)Application number : 04-061519

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO. LTD
MITSUBISHI PLASTICS IND LTD

(32)Date of filing : 17.02.1992

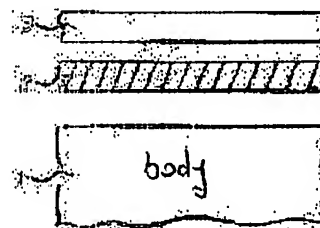
(72)Inventor : ABE KEIZO
OZU TAKAHIRO
KATAYAMA TETSUO
WATANABE TETSUO
ARAKAWA OSAMU

(54) FIBERREINFORCED PLASTIC PRODUCT IMPROVED IN WEATHER RESISTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance weather resistance and chemical resistance by laminating a resin layer constituted of acrylic ester resin or vinylidene fluoride resin as a main body on the base material constituted of uncured sheet molding compound as a base body via an interlayer constituted of glass fiber or polyester fiber having voids or through-holes as a main body.

CONSTITUTION: Uncured sheet molding compound used as the base material 1 is obtained by impregnating glass fiber for reinforcement with resin compound wherein a filler and a curing agent or the like are added to e.g. thermosetting resin. A sheetlike product made of glass fiber or polyester fiber having voids or through-holes is used for an interlayer 2 interposed on the upper surface of the base material 1. A composite film 3 is formed by laminating the respective films of acrylic ester resin or vinylidene fluoride resin constituting the uppermost layer via the interlayer 2. Vinylidene fluoride resin of the composite film 3 is thermally press-contacted on the interlayer 2 while holding the same as the upper surface. Then the press-contacted laminated body is overlapped on the base body 1, pressurized and heated.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
: converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

REFERENCE 3

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-220907

(43)公開日 平成5年(1993)8月31日

(51)Int.Cl.

識別記号

片内登録番号

FI

技術表示箇所

B32B 27/30

D 3115-4F

A 5115-4F

5/28

Z 7016-4F

7/02

7188-4F

27/12

7258-4F

審査請求 未請求 請求項の数1(全3頁)

(21)出願番号

特願平4-01519

(22)出願日

平成4年(1992)2月17日

(71)出願人 000006057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(71)出願人 000006172

三菱樹脂株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 阿部 桂三

三重県四日市市東部町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(72)発明者 小津 幸弘

三重県四日市市東部町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(74)代理人 弁理士 木村 芳男 (外1名)

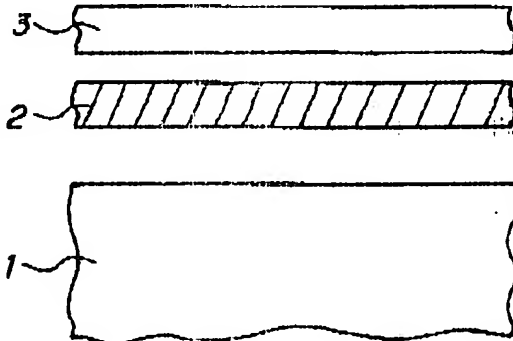
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐候性改良樹脂強化プラスチック製品

(57)【要約】

【目的】 FRP製品の耐候性を改良する。

【構成】 フッ化ビニリデン樹脂フィルムにポリメチルメタクリレート樹脂フィルムをラミネートした複合フィルム3を前者を最上層としてガラス繊維クロス2に貼着し、そのガラス繊維面を未硬化状のSMC1の表面に当てて重ね、加熱、加压成形して積層一体化する。その結果表面に耐候性の優れた保護層が強固に形成されたFRP製品が得られる。



(2)

特開平5-220907

【特許請求の範囲】

【請求項1】 未硬化状のシートモールディングコンパウンドを基体とする基材の上に、ガラス繊維又はポリエステル繊維を主体としてなり、かつ少なくとも空隙又は貫通孔を有する中間層を介して、アクリル酸エステル樹脂及びフッ化ビニリデン樹脂を主体としてなる樹脂層を積層したことを特徴とする耐候性改良繊維強化プラスチック製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、優れた耐候性を有する繊維強化プラスチック製品に関する。

【0002】

【従来の技術】 繊維強化プラスチック（以下、FRPという）は例えば、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の樹脂分とガラス繊維等の強化用繊維から構成され、その優れた機械的強度、成形性、経済性などの点からタンク、コンテナ等の容器類や各種建築材料等幅広い用途に供されている。しかし、FRP製品は屋外において長期間接光線に曝されると黄変化や表面層にガラス繊維が露出してきくという問題点があり、改善が必要であった。また、給水タンク、貯水槽等を使用される場合、タンク内面に塗料が付着、剥離し易いという問題点もあった。そこで、表面にフッ化ビニリデン樹脂（以下、PVDFという）フィルムをラミネートしたものや紫外線吸収剤等を添加した樹脂を表面層として積層したFRP製品（コルゲート成形品）などが提案されている。

【0003】 しかしながら、前者にあつては、被板状に形成した板体の表面にウレタン系接着剤等の接着剤によりPVDFフィルムを接着積層したものであるため、PVDFフィルムが剥離することがあり、また後者の場合、シートモールディングコンパウンド（以下、SMCという）は表面樹脂層が薄い（SMCは特に樹脂層を設けることはしていない）、たとえSMCを構成するポリエステル樹脂の中に紫外線吸収剤を添加しても十分な耐候性は得難い。また、前記接着剤によりPVDFを貼りつける方法に代え、ガラスクロスを用いてPVDFとFRPとの複合板を得る方法が提案されている（特開昭51-41779号公報）。このものは、表面にPVDF層を形成し、耐候性（耐水性）の向上を図るものであるが、所望の耐水性（耐水性）を得るには、所定厚のPVDF層を必要とする。このものはPVDFが高価な樹脂であるので、該PVDFを積層したFRP製品は高価なものになるばかりか、SMCとの接着性にも問題点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 このように従来技術によるFRP製品においては、耐候性の面で長期間にわたって優れた効果を奏すると共に安価な製品は未だ得られ

ていないのが現状である。本発明の目的は、従来のFRP製品における問題点を解決し、耐候性に優れたフッ素樹脂を含む表面層が強固に形成され長期間の使用に耐える安価なFRP製品を提供するにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、未硬化状のシートモールディングコンパウンドを基体とする基材の上に、ガラス繊維又はポリエステル繊維を主体としてなり、かつ少なくとも空隙又は貫通孔を有する中間層を介して、アクリル酸エステル樹脂及びフッ化ビニリデン樹脂（PVDF）を主体としてなる樹脂層を積層したことを特徴とする耐候性改良繊維強化プラスチック製品である。

10

20

【0006】 本発明において基材として用いられる未硬化状のSMCとしては、例えばポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂に、炭化カルシウム粉末を主とする充填剤、硬化剤等を添加した樹脂コンパウンドを補強用ガラス繊維に含浸させたものがあげられる。その他、通常FRP成形品用のSMCが使用し得る。該基材の上面に介在させる繊維を主体とする中間層としては、繊維製織布、編物布その他例えばガラスチョップドストランドマット、コンテニニアスストランドマット、ガラスクロス等一般的なガラス繊維製品や、ポリエステル繊維製のシート状製品があげられるが、積層樹脂のアンカー効果の点から織布の場合は縷織品、朱子織品が、編物布はニット編、メリヤス編が好適である。その他少なくとも空隙又は上下方向に貫通孔を有する構造で樹脂分の含浸性がよいシート状物であればよい。

30

40

【0007】 このような中間層を介して形成されるアクリル酸エステル樹脂としては、ポリメチルメタクリレート（PMMA）があげられる。また最上層を構成するもう一つの成分であるフッ化ビニリデン樹脂（PVDF）としてはフッ化ビニリデンの単独重合体の他に主成分のフッ化ビニリデンとフッ化ビニル、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン等、他の含フッ素ビニル単量体との共重合体樹脂も使用できる。これらのフッ化ビニリデン樹脂は耐候性のみならず、加工性等の点から好適に使用できる。PVDFはガラスやポリエステル樹脂に対して親和性（相溶性）が悪いものであるが、PVDFに対して相溶性があり、しかもガラスやポリエステル樹脂に対する接着性に優れた安価なPMMAとの併用によって、中間層に対するアンカー効果と相まって基体のSMCに強固に接着する安価な積層体を形成できるので目的とするFRP製品が容易に得られる。

【0008】 PMMAとPVDFとの併用手段としては、両者をブレンドしてもよく、それぞれのフィルムを共押出成形等でラミネートしてもよい。ラミネートの場合はPVDFを最上層になるようにすることが好ましい。なおこれらの樹脂には必要に応じて紫外線吸収剤、安定剤、着色剤、充填剤等を適宜配合することができ

(3)

特開平5-220907

る。

【0009】

【実施例】以下、断面を参照して代表的実施例について説明する。1はSMCであって、不飽和ポリエステル樹脂に炭酸カルシウムを主とする充填剤、硬化剤等を配合した樹脂コンパウンドを補強用チョップドロビングガラス繊維に含浸させて2mm×3プライとした未硬化状のものである。2はガラス繊維クロス（ユニチカコーエムグラス製ニットN1-50）を使用した。3は厚さ0.1mmのPVDFフィルムに厚さ0.3mmのPMMAフィルムをラミネートした複合フィルムである。該複合フィルム3をPVDF層側を上面としてガラス繊維クロス2に温度200℃、圧力5kg/cm²で熱圧着した。前記SMC1を金型上に載置し、これに上記2、3の圧着層体をガラス繊維クロス2の上面を下側にしてSMC面に重ね、成形圧50kg、成形温度140℃で5分間加圧、加熱を行なって、図2に示すような積層構造の表面にPVDF層を有する図2に模式的に示すような積層構造のFRP製品を得た。

【0010】上記本発明の製品について、衝撃試験を行ない、PVDF樹脂層とFRP層との接合状態を他の例と比較した。試験はPVDF層を上にして平面台上に固定し、高さ180cmの位置から重さ1kgの鉄球を落下させて行なった。その結果、PVDF樹脂層は、剥離、キズ、凹み等の損傷がなく、FRP層への影響も殆ど見られなかった。これに対して、PVDF層を行っていないFRP・樹脂同一肉厚のFRP成形品について

同じ試験を行なったところ、表面に凹みが生ずると共に大きなクラックが見られた。このように、本発明による製品は、PVDF層のSMCに対する接着性が極めて良好であり、強固な耐候性保護層が形成されていることがわかる。

【0011】

【発明の効果】以上述べたように、本発明のFRP製品は、本体の表面にPVDF及び安価なアクリル酸エステル樹脂を含む耐候性の優れた樹脂層が極めて強固に結合積層されており、SMCの配合材である補強ガラス繊維や炭酸カルシウム粒子が長期の使用においても従来のように露出してくることがなく、耐候性が向上して長期の使用に耐え、また耐薬品性も強化されるので、薬液槽としての使用も可能であり、その効果は極めて大きいものである。FRP製品としては薬液槽以外例えば、水槽、冷却槽自体やそのパネルやコンテナ等主として屋外で使用されるものである。

【図面の簡単な説明】

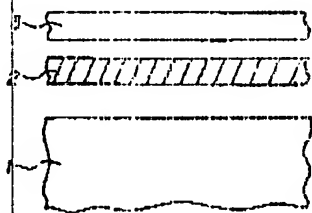
【図1】本発明製品の積層構成要素を示す説明図である。

【図2】本発明製品の積層部の説明図である。

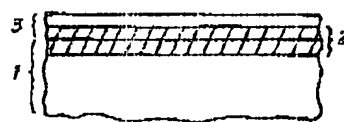
【符号の説明】

- 1 SMC
- 2 ガラス繊維クロス
- 3 PVDFフィルムにPMMAフィルムをラミネートした複合フィルム

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 片山 徹郎

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱化学株式会社内

(72)発明者 渡辺 哲夫

神奈川県平塚市真土2480番地 三菱樹脂株式会社平塚工場内

(72)発明者 荒川 修

神奈川県平塚市真土2480番地 三菱樹脂株式会社平塚工場内